

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 796 850 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
24.09.1997 Bulletin 1997/39

(51) Int Cl.6: C07D 231/38, A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 97400515.9

(22) Date de dépôt: 06.03.1997

(84) Etats contractants désignés:  
DE ES FR GB IT

- Vidal, Laurent  
75013 Paris (FR)
- Samain, Henri  
91570 Bievres (FR)

(30) Priorité: 21.03.1996 FR 9603544

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent  
L'OREAL  
Département Propriété Industrielle  
Centre Charles Zviak  
90, rue du Général Roguet  
92583 Clichy Cédex (FR)

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:  
• Malle, Gérard  
77100 Meaux (FR)

(54) 4-5 Diiminopyrazolines, leur procédé de préparation et compositions de teinture les renfermant

(57) L'invention concerne des 4,5-diiminopyrazolines ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazoles, leur procédé de préparation, leur utilisation à titre de colorant direct dans des compositions de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres

kératiniques humaines, et notamment les cheveux, les compositions de teinture pour la coloration directe, éclaircissante ou non éclaircissante les renfermant, et les procédés de teinture mettant en oeuvre ces compositions.

EP 0 796 850 A1

**Description**

La présente invention concerne des 4,5-diiminopyrazolines ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazoles, leur procédé de préparation, leur utilisation à titre de colorant direct dans les applications de teinture des fibres 5 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et notamment les cheveux, et plus particulièrement les compositions de teinture directe, éclaircissante ou non éclaircissante, les renfermant.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux, avec des compositions tinctoriales contenant soit des colorants directs, suivant un procédé dit de «coloration directe», soit des précurseurs de colorants d'oxydation suivant un procédé dit de «coloration d'oxydation».

Le procédé de coloration d'oxydation fait intervenir un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, généralement 10 appelés bases d'oxydation (ortho- ou para-phénylenediamines, ortho- ou para- aminophénols) qui sont des composés incolores ou faiblement colorés et qui, sous l'action d'un oxydant, engendrent des composés colorés et colorants par un processus de condensation oxydative. Des coupleurs, encore appelés modificateurs de coloration (métaphénylenediamines, métaaminophénols et métadiphénols), sont le plus souvent associés auxdites bases d'oxydation afin de 15 modifier ou d'enrichir en reflets les colorations «de fond» obtenues par les produits de condensation des bases d'oxydation. Ce procédé de coloration d'oxydation consiste à appliquer sur les fibres kératiniques, des bases ou un mélange de bases et de coupleurs avec de l'eau oxygénée à titre d'agent oxydant, à laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Généralement appliquée à pH basique, il 20 permet d'obtenir une teinture et simultanément un éclaircissement de la fibre qui se traduit en pratique par la possibilité d'obtenir une coloration finale plus claire que la couleur d'origine. En outre, l'éclaircissement de la fibre a pour effet avantageux d'engendrer une couleur unie dans le cas des cheveux gris, et dans le cas de cheveux naturellement pigmentés, de faire ressortir la couleur, c'est-à-dire de la rendre plus visible.

Le procédé classiquement utilisé en coloration directe consiste à appliquer sur les fibres kératiniques des colorants 25 directs, ou molécules colorantes, ayant une affinité pour lesdites fibres, à les laisser pauser, puis à rincer les fibres. Les colorants directs jusqu'ici utilisés sont des nitrés benzéniques, des colorants anthraquinoniques, des nitropyridines, des colorants de type azoïque, xanthénique, acridinique, azinique ou des colorants du triarylméthane. Les colorations qui en résultent sont des colorations temporaires ou semi-permanentes, car la nature des interactions 30 qui lient les colorants directs à la fibre kératinique, et leur désorption de la surface et/ou du cœur de la fibre sont responsables de leur faible puissance tinctoriale et de leur mauvaise tenue aux lavages ou à la transpiration. Ces colorants directs sont en outre généralement sensibles à l'action des agents oxydants tels que l'eau oxygénée, ce qui les rend généralement inutilisables dans des compositions de teinture directe éclaircissantes à base d'eau oxygénée et d'un agent alcalinisateur, lesquelles se rapprocheraient des teintures d'oxydation.

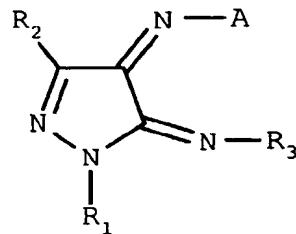
Ces colorants directs présentent également un certain manque de stabilité à la lumière lié à la faible résistance du 35 chromophore vis-à-vis des attaques photochimiques. En outre, leur sensibilité à la lumière est dépendante de la répartition de leurs molécules, uniforme ou en agrégats, dans le substrat.

Par conséquent, il existe un réel besoin de rechercher des colorants directs qui permettent de teindre les fibres kératiniques aussi puissamment que les colorants d'oxydation, qui soient aussi stables qu'eux à la lumière, soient 40 également résistants aux intempéries, aux lavages et à la transpiration, et en outre, suffisamment stables en présence d'agents oxydants tels que l'eau oxygénée pour pouvoir obtenir un éclaircissement simultané de la fibre avec les avantages ci-dessus exposés.

Après d'importantes recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir une nouvelle famille de colorants directs, des 4,5-diiminopyrazolines ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazoles, qui permettent de remédier aux inconvénients des colorants directs classiquement utilisés antérieurement, et conduisent à des teintures par coloration directe, dotées d'une très bonne résistance à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements. Leur bonne stabilité vis-à-vis des agents oxydants tels que l'eau oxygénée permet également de les utiliser dans un procédé de teinture directe éclaircissante.

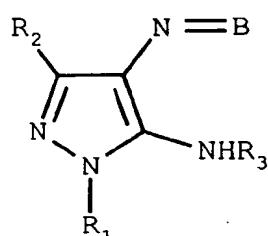
Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture, comprenant, dans un milieu approprié pour 50 la teinture, au moins un composé 4,5-diiminopyrazoline de formule (I) :



(I)

et/ou sa forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazole de formule (II):



(II)

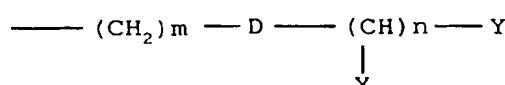
25

dans lesquelles,

30

- **R<sub>1</sub>** et **R<sub>3</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ou phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical benzyle ou benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou méthylènedioxy ou amino, un radical :

35



dans lequel m et n désignent un nombre entier allant de 1 à 3, inclusivement,

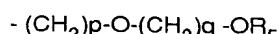
45

- D désigne oxygène ou -NH-,  
X désigne hydrogène ou CH<sub>3</sub>,  
Y désigne CH<sub>3</sub> ou OR<sub>4</sub>, R<sub>4</sub> désignant hydrogène, méthyle, ou éthyle, et R<sub>3</sub> peut également désigner un radical amino,

50

- **R<sub>2</sub>** représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, ou trifluorométhyle, ou cyano, ou carboxyle, un radical phényle ou phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical benzyle ou benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine, un radical :

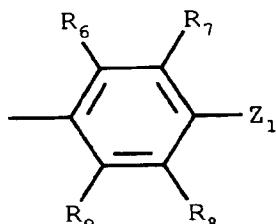
55



5 dans lequel p et q, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 3 inclusivement, et R<sub>5</sub> désigne hydrogène ou méthyle,

- A représente, dans la formule (I), le radical :

10

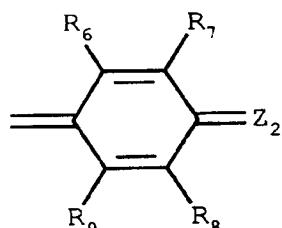


15

et,

20 - B représente dans la formule (II), le radical :

25



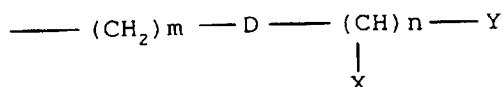
30

35 dans lesquels,

35 Z<sub>1</sub> représente un radical hydroxy ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou amino, ou acétamido, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical N R<sub>10</sub> R<sub>11</sub> dans lequel R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou aminoalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

40 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou carbamoylméthylamino, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou monohydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou dihydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un atome de chlore, ou de brome, ou de fluor, un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical :

45



50

dans lequel, m, n, D, X, Y, ont les mêmes significations que ci-dessus, ou un radical N R<sub>10</sub> R<sub>11</sub> avec, pour R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> les mêmes significations que ci-dessus,

55 Z<sub>2</sub> représente O, ou NR avec R désignant H, ou acétyle, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

étant entendu que tous les radicaux alkyle ou alcoxy des groupements ci-avant définis peuvent être linéaires ou ramifiés.

Les composés de l'invention, lors de leur mise en œuvre dans les formulations de teinture, répondent à l'une des structures de formule (I) et de formule (II) ou peuvent, dans certains cas, se transformer d'une structure à l'autre selon un équilibre tautomérique. Cet équilibre tautomérique existe ou n'existe pas selon la nature des radicaux  $Z_1$  ou  $Z_2$  dans les formules (I) et (II).

5 Lesdits composés sont notamment choisis dans le groupe constitué par :

- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-hydroxy-2'-amino)-phényl]-iminopyrazoline,
- 10 - le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-iminopyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- 15 - le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- 20 - le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diméthylamino)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- 25 - le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[4'-(N,N-diéthylamino)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- 30 - le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- 35 - le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- 40 - le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- 45 - le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[2',4'-diamino-5'-méthoxy)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- 50 - le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- 55 - le 5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,









razoline,

- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-éthyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-isopropyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-terbutyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-phényl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-benzyl-pyrazoline,
- le 3-diméthylaminométhyl-5-imino-4-[(2',4'-diamino-5'-( $\beta$ -hydroxyéthoxy))-phényl]-imino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-pyrazoline,

20 razoline,

ainsi que leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazole correspondante ou leurs mélanges.

Parmi les composés de l'invention plus particulièrement préférés, on peut citer :

- 25 - le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline,
- 30 - le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- 35 - le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- 40 - le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- 45 - le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-méthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-méthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- 50 - le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,

55 ainsi que leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazole correspondante, ou leurs mélanges, lorsque l'équilibre tautomérique est possible.

L'invention a pour autre objet l'utilisation des composés de formule (I) ou (II) à titre de colorant direct, dans des,

ou pour la préparation de, compositions tinctoriales pour fibres kératiniques.

L'invention a également pour objet une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct tel que défini ci-avant par la formule (I) ou (II).

5 L'invention a aussi pour objet une composition de teinture éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, prête à l'emploi, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct de formule (I) ou (II) ci-avant définie, avec un agent oxydant, et en outre un agent alcalinisateur en quantité suffisante pour ajuster le pH final à une valeur supérieure à 7, et de préférence comprise entre les valeurs 8,5 et 11.

10 Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustre.

La concentration en composé de formule (I) ou (II) est de préférence comprise entre 0,001 et 5%, et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 3% en poids, par rapport au poids total de la composition tinctoriale, avant application sur les fibres.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut encore contenir, pour obtenir des teintes variées, outre les colorants de formule (I) ou (II), d'autre(s) colorant(s) direct(s) classiquement utilisés, et notamment, des colorants nitrés benzéniques, comme les nitrophénylenediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques, ou encore des colorants métallifères.

20 Parmi les colorants nitrés benzéniques utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), on préfère utiliser:

- le 3-amino-4-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2-amino-3-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2-amino-4-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2-amino-5-hydroxy-nitrobenzène,
- le 5-amino-2-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2-amino-5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-amino-4-chloro-5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-amino-4-méthyl-5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 3,4-bis-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-amino-4-méthyl-5-N-(β-γ-dihydroxypropyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-amino-4-méthyl-5-N-(β-aminoéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 1-amino-2-[tris(hydroxyméthyl)-méthyl]-amino-5-nitro-benzène,
- le 1-hydroxy-2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-4,6-dinitro-benzène,
- le 4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-nitro-chlorobenzène,
- le 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-1-N-(β-méthoxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- le 1-N-(β-γ-dihydroxypropyl)-amino-4-N-éthyl,N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- le 1-N-(β-γ-dihydroxypropyl)-amino-4-N-méthyl,N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- le 1-N-méthylamino-4-N-méthyl,N-(β-γ-dihydroxypropyl)-amino-2-nitro-benzène,
- le 2-chloro-6-éthylamino-1-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-1-hydroxy-5-nitro-benzène,
- le 1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-4-trifluorométhyl-benzène,
- l'acide 4-éthylamino-3-nitro-benzoïque,
- l'acide 4-amino-2-nitro-diphénylamine-2'-carboxylique,
- l'acide 4-amino-4'-diméthylamino-2-nitro-diphénylamine-2'-carboxylique,
- et plus particulièrement encore,
- le 3,4-diamino-nitrobenzène,
- le 2,5-diamino-nitrobenzène,
- le 2-amino-1-hydroxy-4,6-dinitro-benzène,
- le 2-amino-5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-N, N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-méthylamino-5-N, N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-méthylamino-5-N-méthyl,N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-hydroxy-nitrobenzène,
- le 4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-méthoxy-nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,

- le 3-amino-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 3- $\beta$ -hydroxyéthoxy-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-amino-5-N-méthylamino-nitrobenzène,
- le 2-amino-3-méthyl-nitrobenzène,
- 5 - le 2-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-5- $\beta$ - $\gamma$ -dihydroxypropoxy-nitrobenzène,
- le 3-hydroxy-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 4-amino-3-hydroxy-nitrobenzène,
- le 2,5-N,N'-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- 10 - le 2-N-méthylamino-4- $\beta$ - $\gamma$ -dihydroxypropoxy-nitrobenzène,
- le 2-N-( $\beta$ -aminoéthyl)-amino-5-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène,
- le 2-N-( $\beta$ -aminoéthyl)-amino-4-méthoxy-nitrobenzène,
- le 2-N-( $\beta$ -aminoéthyl)-amino-5- $\beta$ -hydroxyéthoxy-nitrobenzène,
- 15 - le 4'-hydroxy-2-nitro-diphénylamine,
- le 4-amino-2-nitro-diphénylamine,
- le 1-N-( $\beta$ -uréidoéthyl)-amino-4-nitro-benzène,
- le 4-N-éthyl, N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-1-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- le 4-N-( $\beta$ - $\gamma$ -dihydroxypropyl)-amino-3-nitro-trifluorométhylbenzène,
- le 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitro-méthylbenzène,
- le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
- 20 - le 2-amino-6-chloro-4-nitro-phénol,
- le 4-chloro-1,3-diamino-6-nitro-benzène,
- le 1-hydroxy-4-N-( $\gamma$ -hydroxypropyl)-amino-3-nitro-benzène.

25 Parmi les colorants anthraquinoniques utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), on préfère utiliser les colorants connus sous les dénominations «Disperse Violet 4», «Disperse Blue 1», «Acid Violet 43», «Disperse Violet 1», «Disperse Red 11», «Acid Blue 62», «C.I. Mordant Red 3», dans le COLOR INDEX, 3ème édition, ainsi que le méthylsulfate du (4-hydroxyanthraquinonyl-1-aminopropyl)-methylmorpholinium.

Parmi les nitropyridines utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), on préfère utiliser :

- 30 - la 2,5-diamino-6-nitro-pyridine,
- la 5-amino-2-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-6-nitro-pyridine,
- la 2-amino-5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-6-nitro-pyridine,
- la 5-amino-2-N-éthylamino-6-nitro-pyridine,
- la 2-N-éthylamino-5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-6-nitro-pyridine,
- 35 - la 2-N-méthylamino-5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-6-nitro-pyridine,

40 Parmi les colorants azoïques utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), on préfère utiliser ceux connus sous les dénominations «Disperse Yellow 3», «Basic Red 76», «Basic Brown 16», «Basic Yellow 57», «Acid Yellow 36», «Food Red 1», «Acid Orange 7», «Acid Red 88», «Food Yellow 3», «Acid Red 184», «Acid Orange 24», «Basic Brown 4», «Acid Red 35», «Disperse Red 17», «Disperse Black 5», dans le COLOR INDEX.

Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), on préfère utiliser ceux connus sous les dénominations «Basic Green 1», «Basic Violet 14», «Basic Violet 1», «Basic Violet 3», «Basic Blue 26», dans le COLOR INDEX.

45 Parmi les autres familles de colorants directs cités ci-avant et plus particulièrement utilisables en association avec les colorants de formule (I) ou (II), notamment parmi les aziniques, on peut citer : le «Basic Red 2», parmi les acridiniques, on peut citer : l'orangé d'acridine, dénommé «Basic Orange 14», dans le COLOR INDEX, et parmi les xanthéniques, on peut citer : la rhodamine B, dénommée «Basic Violet 10» dans le COLOR INDEX.

La proportion de tous ces autres colorants directs d'addition peut varier entre environ 0,05 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

50 Les colorants de formule (I) ou (II) peuvent également être incorporés dans des compositions tinctoriales pour la coloration d'oxydation qui contiennent des bases d'oxydation et éventuellement des coupleurs, pour enrichir en reflets les nuances obtenues avec les colorants d'oxydation.

Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, et plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzyllique, et l'alcool phénylethyllique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, l'éthyléneglycol et ses éthers monométhyléthylique, monoéthyléthylique et monobutyléthylique, le propyléneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propyléneglycol, le butyléneglycol, le dipropyléneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthyléneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthyléneglycol, dans

des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwittérionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition. On peut également utiliser des agents épaississants dans une proportion allant d'environ 0,2 à 5%.

Ladite composition tinctoriale peut contenir en outre divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en cosmétique.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 4 à 11 et de préférence de 5 à 10, et pouvant être ajusté au moyen d'agents d'alcalinisation ou d'agents d'acidification antérieurement bien connus.

Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono- di- et tri- éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :



25

dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub>, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

30. Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

Lorsque la composition tinctoriale selon l'invention constitue une teinture éclaircissante, le pH de la composition (A) qui renferme au moins un colorant direct de formule (I) ou (II) ainsi que celui de la composition (B) renfermant l'agent oxydant sont tels, qu'après mélange de la composition (A) avec la composition (B), le pH de la composition appliquée sur les fibres kératiniques humaines est supérieur à 7, et varie de préférence entre 8,5 et 11. Il est ajusté à la valeur choisie à l'aide d'agents alcalinisants et éventuellement acidifiants bien connus et par exemple décrits ci-avant. L'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée.

La composition oxydante (B) est de préférence constituée par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 5 à 40 volumes.

L'agent alcalinissant est de préférence choisi parmi les alcanolamines quand un éclaircissement modéré est recherché, et il est plus particulièrement représenté par l'ammoniaque lorsqu'un éclaircissement plus important est souhaité.

45. La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, consistant à laisser agir une composition tinctoriale renfermant au moins un colorant direct de formule (I) ou (II) sur les fibres kératiniques sèches ou humides. On peut utiliser la composition selon l'invention en tant que composition non rincée, c'est-à-dire qu'après application de la composition sur les fibres, on sèche sans rinçage intermédiaire.

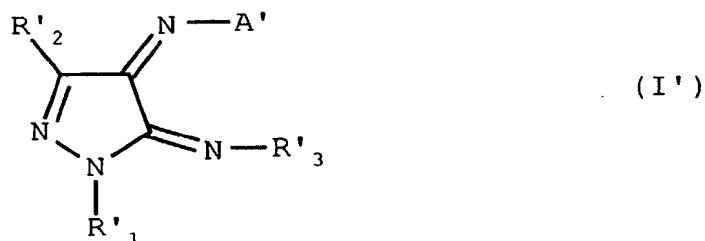
Dans les autres modes d'application, on laisse agir la composition sur les fibres pendant un temps de pose variant entre 3 et 60 minutes environ, de préférence entre 5 et 45 minutes environ, on rince, éventuellement on lave, puis on rince à nouveau, et on sèche.

55. L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct de formule (I) ou (II), l'éclaircissement étant

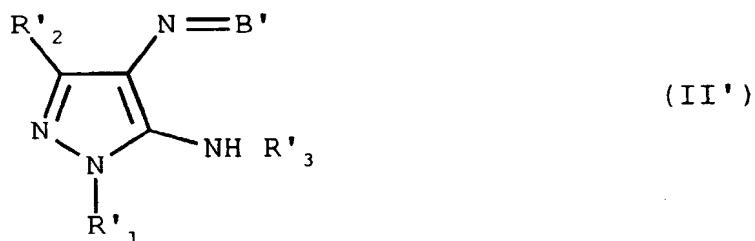
assuré, à pH supérieur à 7, à l'aide d'un agent oxydant qui est mélangé juste au moment de l'emploi à la composition (A), ou qui est présent dans une composition (B) appliquée simultanément.

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou «kits» à plusieurs compartiments, dont le premier compartiment contient au moins un colorant direct de formule (I) ou (II), ainsi qu'un agent alcalinissant, et le deuxième compartiment, un agent oxydant. Une autre alternative de «kit» se compose d'un premier compartiment comprenant au moins un colorant de formule (I) ou (II), un deuxième compartiment comprenant un agent alcalinissant et un troisième compartiment comprenant un agent oxydant.

Un autre objet de la présente invention concerne les nouvelles 4,5-diiminopyrazolines de formule (I'):



20 ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazoles de formule (II') :



35 dans lesquelles,

- $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $A'$ , et  $B'$  sont identiques aux radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $A$ , et  $B$  des formules (I) et (II) ci-avant définies, sauf que,

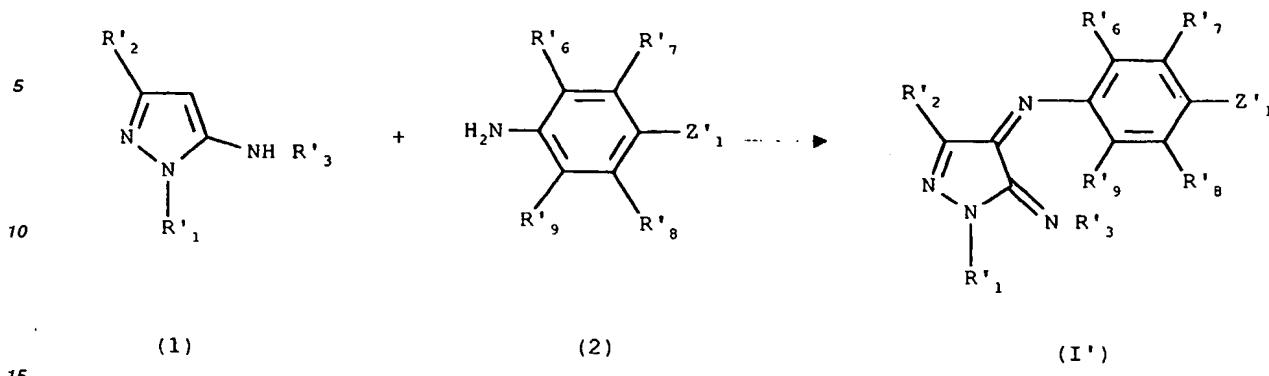
40 (i) lorsque  $R'_1$  désigne phényle, que  $R'_2$  désigne méthyle, et que  $R'_3$  désigne hydrogène, alors  $A'$  est différent de 4-diméthylaminophényle et de 4-diéthyl-aminophényle,

(ii) lorsque  $R'_1$ ,  $R'_2$ , et  $R'_3$  désignent hydrogène, alors  $A'$  est différent des radicaux para-(2-méthyl-5-amino-phénol) et para-(1,3-diaminobenzène).

45 Les composés de formule (I') peuvent être obtenus suivant un procédé de préparation classiquement connu, selon lequel on fait réagir un 5-aminopyrazole (1) sur un composé benzénique (2), en présence d'un oxydant tel que le ferricyanure de potassium, et de préférence à raison de 1 à 3 équivalents molaires, pour obtenir une 4,5-diiminopyrazoline de formule (I'), comme l'indique le schéma suivant :

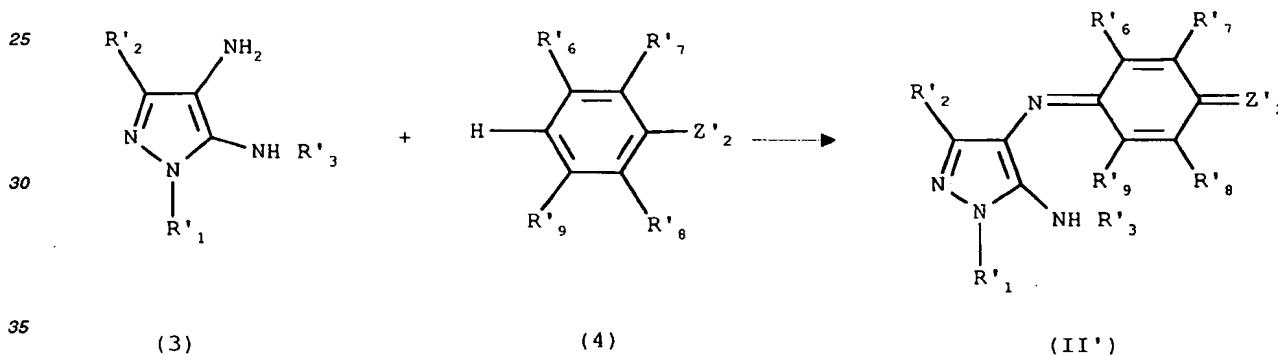
50

55



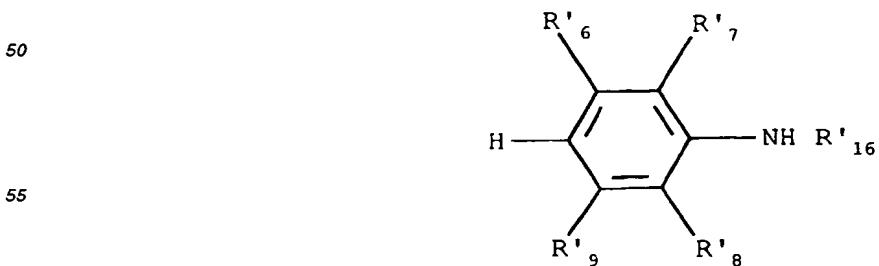
La réaction est conduite à une température comprise entre 5 et 50°C dans un mélange eau/pyridine, tamponné à pH 8 à l'aide d'un tampon phosphate ou carbonate, la teneur en pyridine étant de préférence inférieure à 30%.

Les composés de formule (II') peuvent être obtenus selon un procédé de préparation, lui-même constitutif d'un autre objet de la présente invention, qui consiste à faire réagir un 4,5-diaminopyrazole (3) avec un composé benzénique (4) de façon à obtenir le 4,5-diaminopyrazole de formule (II'), selon le schéma suivant :



La réaction est conduite à une température comprise entre 10°C et 60°C, en milieu hydroalcoolique, l'alcool étant choisi de préférence parmi les alcools inférieurs tels que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol. Les composés (3) et (4) peuvent être sous forme de bases libres ou de sels organiques ou minéraux. Lorsqu'ils sont sous forme de bases libres, le pH de la réaction est un pH spontané. Lorsque l'un des composés (3) ou (4) ou les deux composés (3) et (4) sont sous forme de sels, on utilise une base en quantité stoechiométrique, et de préférence un hydroxyde de sodium ou de potassium ou de lithium.

45 Le composé (4) est de préférence un composé de formule :

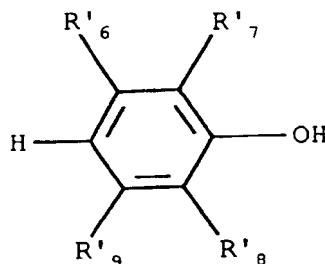


dans laquelle R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> prennent les mêmes significations que les radicaux R<sub>6</sub> à R<sub>9</sub> désignés ci-dessus et R'<sub>16</sub> désigne hydrogène ou alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou un composé de formule :

5

10

15



dans laquelle R'<sub>6</sub>, R'<sub>7</sub>, R'<sub>8</sub>, R'<sub>9</sub> prennent les mêmes significations que ci-dessus.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

20

#### EXEMPLES DE PREPARATION

##### EXEMPLE 1 : Préparation de la 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'a).

25 A une solution de 43 g (0,25 mole) de dichlorhydrate de 4,5-diaminopyrazole dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on a ajouté à température ambiante, 31 g (0,25 mole) de 5-amino-2-méthyl-phénol dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On a ensuite ajouté à 25°C, 32 g (0,5 mole) d'hydroxyde de potassium dissous dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. Après avoir fait barboter de l'air pendant 48 h sous agitation, on a refroidi le milieu réactionnel à 0°C, essoré le précipité, lavé celui-ci par 100 cm<sup>3</sup> d'eau et séché sous 30 mm Hg à 40°C.

30 On a obtenu 27 g de 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'a), sous forme d'un solide rouge-marron dont le point de fusion était compris entre 250°C et 251°C.

35

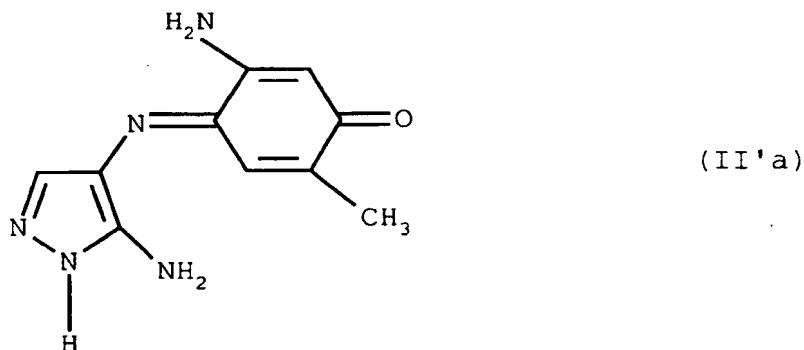
L'analyse élémentaire pour C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O, 1 H <sub>2</sub> O était :				
%	C	H	N	O
théorie	51,05	5,57	29,77	13,60
trouvé	51,10	5,60	29,75	13,75

40

45

50

55 Il peut se transformer, lors de sa mise en œuvre dans les compositions de teinture, dans sa forme tautomère correspondante 5-imino-4[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline, suivant un équilibre tautomérique.



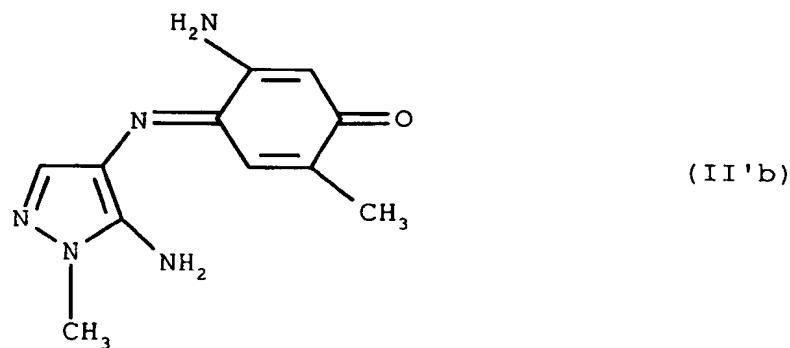
**EXEMPLE 2 : Préparation de la 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1-méthyl-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'b).**

5 A une solution de 46 g (0,25 mole) de dichlorhydrate de 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on a ajouté à température ambiante, 31 g (0,25 mole) de 5-amino-2-méthyl-phénol dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On a ensuite ajouté à 25°C, 32 g (0,5 mole) d'hydroxyde de potassium dissous dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. Après avoir fait barboter de l'air pendant 48 h sous agitation, on a refroidi le milieu réactionnel à 0°C, essoré le précipité, lavé celui-ci par 100 cm<sup>3</sup> d'eau et séché sous vide à 40°C.

10 On a obtenu 56 g de 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1-méthyl-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'b), sous forme d'un solide marron-rouge dont le point de fusion était de 160°C.

15

L'analyse élémentaire pour C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O, 1 H <sub>2</sub> O était :				
%	C	H	N	O
théorie	53,00	6,06	28,10	12,84
trouvé	53,15	6,10	28,28	12,75



Il peut se transformer, lors de sa mise en oeuvre dans les compositions de teinture, dans sa forme tautomère correspondante 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline, suivant un équilibre tautomérique.

**EXEMPLE 3 : Préparation de la 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1,3-diméthylpyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'c).**

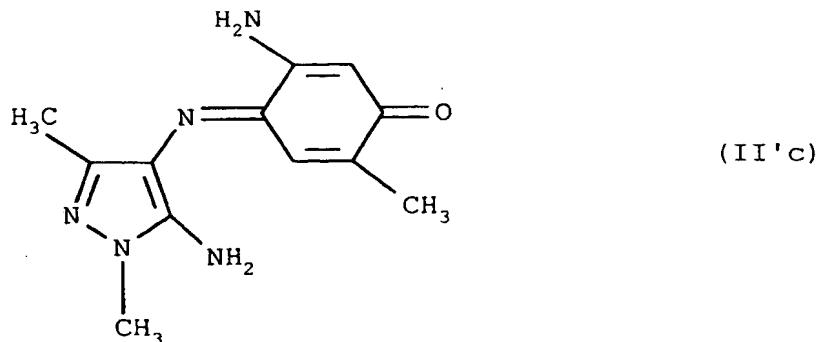
A une solution de 50 g (0,25 mole) de dichlorhydrate de 4,5-diamino-1,3-diméthyl-pyrazole dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau, on a ajouté à température ambiante, 31 g (0,25 mole) de 5-amino-2-méthyl-phénol dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On a ensuite ajouté à 25°C, 32 g (0,5 mole) d'hydroxyde de potassium dissous dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. Après avoir fait barboter de l'air pendant 48 h sous agitation, on a refroidi le milieu réactionnel à 0°C, essoré le précipité, lavé celui-ci par 100 cm<sup>3</sup> d'eau et séché sous vide à 40°C.

On a obtenu 30 g de 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1,3-diméthyl-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine (II'c), sous forme d'un solide marron dont le point de fusion était compris entre 245°C et 246°C.

50

55

L'analyse élémentaire pour C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O, 1 H <sub>2</sub> O était :				
%	C	H	N	O
théorie	54,74	6,51	26,60	12,15
trouvé	54,45	6,52	26,60	12,00



Il peut se transformer, lors de sa mise en oeuvre dans les compositions de teinture, dans sa forme tautomère correspondante 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-methyl)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline, suivant un équilibre tautomérique.

#### EXEMPLES DE COMPOSITIONS TINCTORIALES

##### EXEMPLE 4 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0 g
Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (à 78% MA)	5,69g MA*
Acide oléique	3,0 g
Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène	7,0 g
Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium (à 55% MA)	3,0 g MA
Alcool oléique	5,0 g
Diéthanolamide d'acide oléique	12,0 g
Propylène glycol	3,5 g
Alcool éthylique	7,0 g
Dipropylène glycol	0,5 g
Monométhyléther de propylène glycol	9,0 g
Parfum, conservateur,	q.s.
Monoéthanolamine q.s	pH 9,8
2-amino-5-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-nitrobenzène	0,15g
Composé préparé à l'exemple 3	0,5 g
Eau déminéralisée q.s.p	100 g

\*Matière Active

On a mélangé la composition ci-dessus avec 2 fois son poids en eau oxygénée titrant 9 volumes.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 15 minutes. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance irisé-cendré.

##### EXEMPLE 5 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

2-N-méthylamino-4-β,γ-dihydroxypropoxy-nitrobenzène	0,2 g
Composé préparé à l'exemple 2	0,4g

(suite)

5	Monométhyléther de propylène glycol	10 g
	Lauryléther sulfate de sodium oxyéthyléné par 2,2 moles d'oxyde d'éthylène (à 28% MA)	5,6g MA*
	2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s	pH 7
	Eau déminéralisée q.s.p	100 g
*Matière Active		

10 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris naturels ou permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance cuivré-doré.

EXEMPLE 6 :

15 On a préparé la composition de teinture suivante :

Qo	Composé préparé à l'exemple 3	0,5g
	Ethanol	10,0g
	Monoéthanolamine q.s	pH 10
	Eau q.s.p	100 g

20 On a appliqué la composition ci-dessus sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après un rinçage à l'eau courante, un shampooing conventionnel, rinçage à nouveau et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance rose-violacé.

EXEMPLE 7 :

30 On a préparé la composition de teinture suivante :

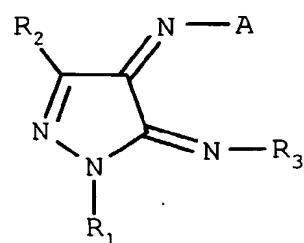
35	Composé préparé à l'exemple 3	1,0g
	Ethanol	10 g
	Solution aqueuse d'NH3 à 20% q.s	pH 10,5
	eau q.s.p	100 g

On a mélangé la composition ci-dessus avec son poids en eau oxygénée titrant 20 volumes.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs et on a laissé poser pendant 30 minutes. Après rinçage à l'eau courante, lavage avec un shampooing conventionnel, rinçage et séchage, les cheveux ont été teints dans une nuance rose fuchsia.

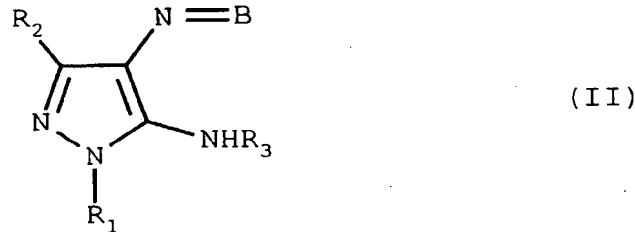
**Revendications**

45 1. Composition de teinture pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé 4,5-diiminopyrazoline de formule (I) :



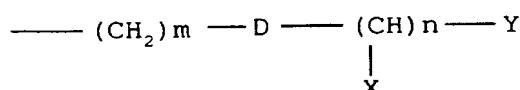
EP 0 796 850 A1

et/ou sa forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazole de formule (II) :



formules dans lesquelles,

**R<sub>1</sub>** et **R<sub>3</sub>**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ou phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical benzyle ou benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou méthylènedioxy ou amino, un radical :



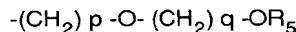
dans lequel  $m$  et  $n$  désignent un nombre entier allant de 1 à 3, inclusivement,

D désigne oxygène ou  $\text{-NH-}$ ,

X désigne hydrogène ou  $\text{CH}_3$ ,

Y désigne  $\text{CH}_3$  ou  $\text{OR}_4$ ,  $\text{R}_4$  désignant hydrogène, méthyle, ou éthyle, et  $\text{R}_3$  peut également désigner un radical amino,

**R<sub>2</sub>** représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, ou trifluorométhyle, ou cyano, ou carboxyle, un radical phényle ou phényle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical benzyle ou benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou nitro, ou trifluorométhyle, ou amino, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine, un radical :

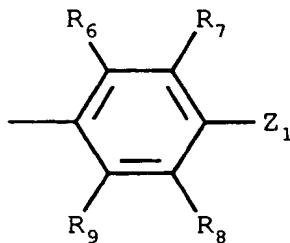


50 dans lequel p et q, identiques ou différents, sont des nombres entiers allant de 1 à 3 inclusivement, et  $R_5$  désigne hydrogène ou méthyle,

A représente, dans la formule (1), le radical :

5

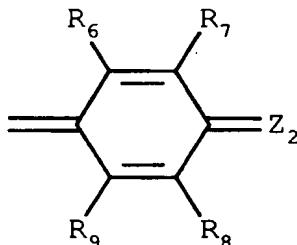
10



et,

15

B représente dans la formule (II), le radical :



25

radicaux dans lesquels,

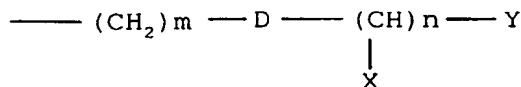
30

**Z<sub>1</sub>** représente un radical hydroxy ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou amino, ou acétamido, ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical N R<sub>10</sub> R<sub>11</sub> dans lequel R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou aminoalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

35

**R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>**, identiques ou différents, représentent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou carbamoylméthylamino, ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou monohydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ou dihydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un atome de chlore, ou de brome, ou de fluor, un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, un radical :

45



50

dans lequel, m, n, D, X, Y, ont les mêmes significations que ci-dessus, ou un radical N R<sub>10</sub> R<sub>11</sub> avec, pour R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> les mêmes significations que ci-dessus,

55

**Z<sub>2</sub>** représente O, ou NR, avec R désignant H, ou acétyle, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

60

étant entendu que tous les radicaux alkyle ou alcoxy des groupements ci-avant définis peuvent être linéaires ou ramifiés.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient un composé choisi dans le groupe constitué par :

- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- 5 - le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- 10 - le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- 15 - le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-pyrazoline,
- 20 - le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-méthyl-pyrazoline,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- 25 - le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-éthyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-isopropyl-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- 30 - le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,
- le 1-(β-hydroxyéthyl)-5-imino-4-[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-3-trifluorométhyl-pyrazoline,

et/ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazole correspondante, lorsque la tautomérie est possible.

- 35 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle a un pH compris entre 4 et 11.
4. Utilisation des composés de formule (I) ou (II) tels que définis à la revendication 1, à titre de colorant direct dans des, ou pour la préparation de, compositions tinctoriales des fibres kératiniques.
- 40 5. Utilisation des composés de formule (I) ou (II) tels que définis à la revendication 1, à titre de colorant direct dans des, ou pour la préparation de, compositions destinées à la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques.
6. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct de formule (I) ou (II) tel que défini à la revendication 1 ou 2.
- 45 7. Composition de teinture directe éclaircissante pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct de formule (I) ou (II) tel que défini à la revendication 1 ou 2.
8. Composition selon la revendication 7, prête à l'emploi, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus, un agent oxydant, et un agent alcalinisateur en quantité suffisante pour ajuster le pH final à une valeur supérieure à 7.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) ou (II) sont présents dans une concentration allant de 0,001 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition avant leur application sur les fibres.
- 50 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les com-

posés de formule (I) ou (II) sont présents dans une concentration allant de 0,01 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition avant leur application sur les fibres.

5 11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est constitué par de l'eau oxygénée.

10 12. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'agent alcalinissant est choisi parmi l'ammoniaque ou une alcanolamine.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée par le fait que l'agent alcalinissant est présent en une quantité suffisante pour ajuster le pH final entre les valeurs allant de 8,5 à 11.

20 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres colorants directs choisis parmi des colorants nitrés benzéniques comme les nitrophénolénédiamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénols nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou diazoïques, triaryléméthaniques, aziniques, acridiniques, xanthéniques, ou des colorants métallifères.

25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

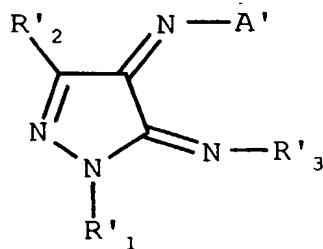
30 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie selon les revendications 1 à 3, 6, 9, 10, 14 et 15, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'on sèche ces fibres sans rinçage intermédiaire.

35 17. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, 6, 9, 10, 14 et 15, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et qu'après avoir laissé agir la composition pendant 3 à 60 minutes environ, on rince les fibres, on les lave éventuellement, on les rince à nouveau puis on les sèche.

40 18. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, par coloration directe éclaircissante, caractérisé par le fait qu'on applique la composition tinctoriale (A) définie selon l'une quelconque des revendications 1, 2, et 7 à 15, en provoquant un éclaircissement desdites fibres à pH supérieur à 7, à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à ladite composition de teinture ou qui est présent dans une composition (B) appliquée simultanément.

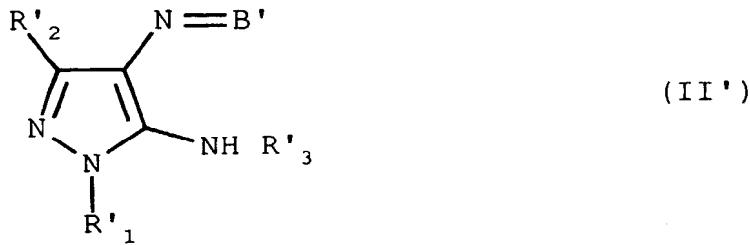
45 19. Dispositifs à plusieurs compartiments ou «kits» pour la teinture éclaircissante des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisés par le fait qu'ils comportent au moins deux compartiments, dont l'un d'eux renferme une composition (A) telle que définie à l'une quelconque des revendications 1, 2, et 7 à 15, et un autre une composition (B) comprenant un agent oxydant dans un milieu approprié pour la teinture.

20. 4,5-diiminopyrazolines de formule (I')



(I')

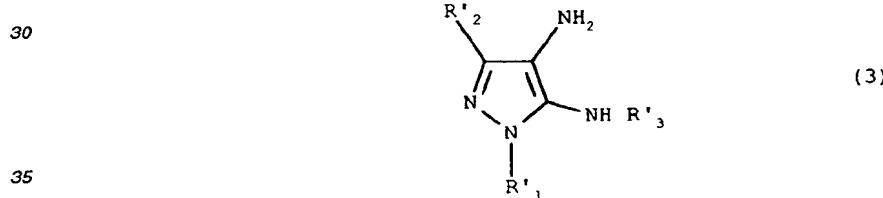
ou leur forme tautomère 4-ylidèneamino-5-amino-pyrazoles de formule (II') :



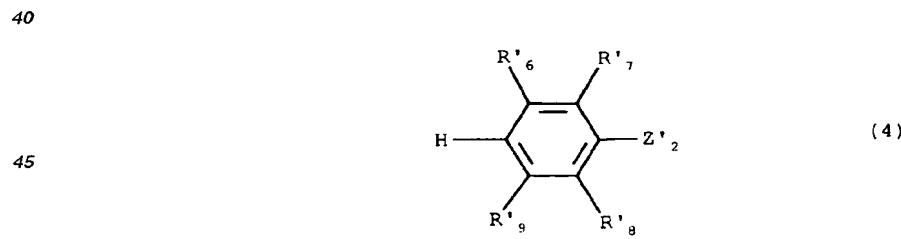
15 formules dans lesquelles,  
 R'1, R'2, R'3, A', et B' sont identiques aux radicaux R1, R2, R3, A, et B des formules (I) et (II) ci-avant définies, sauf que,

20 (i) lorsque R'1 désigne phényle, que R'2 désigne méthyle, et que R'3 désigne hydrogène, A' est différent de 4-diméthylaminophényle et de 4-diéthylaminophényle,  
 (ii) lorsque R'1, R'2, et R'3 désignent hydrogène, A' est différent des radicaux para-(2-méthyl-5-aminophénol) et para-(1,3-diaminobenzène).

25 21. Procédé de préparation d'un composé de formule (II') telle que définie dans la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir, en milieu hydroalcoolique et à une température comprise entre 10 et 60°C, un 4,5-diaminopyrazole de formule (3) :

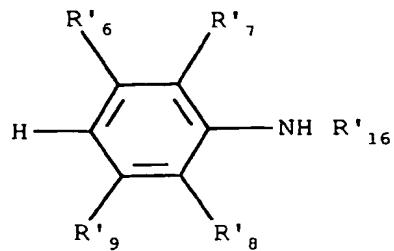


sur un composé de formule (4) :



50 formules (3) et (4) dans lesquelles, R'1, R'2, R'3, R'6, R'7, R'8, R'9, Z'2, ont les mêmes significations que celles définies pour R'1, R'2, R'3, R'6, R'7, R'8, R'9, Z'2, dans la revendication 20.

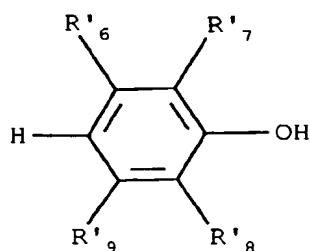
55 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le composé de formule (4) est un composé de formule :



dans laquelle,

15 R'6, R'7, R'8, R'9 ont les mêmes significations que les radicaux R'6 à R'9 désignés ci-avant dans la revendication 20, et R'16 désigne hydrogène ou alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

23. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le composé de formule (4) est un composé de formule :



30 dans laquelle,

R'6, R'7, R'8, R'9 ont les mêmes significations que les radicaux R'6 à R'9 désignés ci-avant dans la revendication 20.

35 24. 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine ainsi que sa forme tautomère 5-imino-4[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-pyrazoline.

25. 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1-méthyl-pyrazol-4-yl)-p-quinone-monoimine ainsi que sa forme tautomère 5-imino-4[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1-méthyl-pyrazoline.

26. 5-amino-2-méthyl-N-(5-amino-1,3-diméthylpyrazol-4-yl)-p-quinone-mono-imine ainsi que sa forme tautomère 5-imino-4[(2'-amino-4'-hydroxy-5'-méthyl)-phényl]-imino-1,3-diméthyl-pyrazoline.

45

50

55

O

O



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 0515

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR 2 050 990 A (OREAL) 2 Avril 1971 * le document en entier * ---	1-26	C07D231/38 A61K7/13
A	WO 94 08971 A (WELLA AG ;NEUNHOEFFER HANS (DE); GERSTUNG STEFAN (DE); CLAUSEN THO) 28 Avril 1994 * le document en entier * ---	1-26	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 2, 14 Juillet 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 7925a, L. HENNIG ET AL.: "Azomethine, azo and methine dyes of 5-hydroxy, 5-amino and 5-thiolo-3-methyl-1-phenyl-pyrazole." page 78; colonne 1; XP002021211 * voir composé no. II * & Z. CHEM., vol. 25, no. 11, 1985, pages 402-403, -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D A61K
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	10 Juin 1997	Fink, D	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

○

○